

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-154680

⑤Int.Cl.⁴
C 07 D 309/32
A 01 N 43/16

識別記号
C 07 D 309/32
A 01 N 43/16

厅内整理番号
6971-4C
B-7215-4H

⑥公開 昭和63年(1988)6月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑦発明の名称 4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド誘導体及び植物成長抑制剤

⑧特願 昭61-300104

⑨出願 昭61(1986)12月18日

⑩発明者 八木原 黒 兵庫県姫路市形町的形1177番地の5

⑪発明者 後藤 幸久 兵庫県姫路市網干区興浜1903の3番地

⑫発明者 正本 和久 兵庫県姫路市余部区上余部500番地

⑬発明者 森島 靖雄 兵庫県神戸市垂水区つつじが丘3丁目6番11号

⑭発明者 長部 広和 兵庫県姫路市網干区新在家940番地

⑮出願人 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地

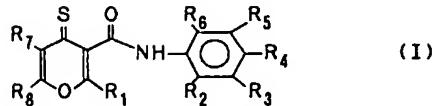
明細書

1. 発明の名称

4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド誘導体及び植物成長抑制剤

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



[式中、R₁とR₈は同一又は異って水素原子、C₁～C₁₁のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコキシアルキル基、任意に置換されても良いフェニル基、核がハロゲン原子、低級アルコキシ基の1～2個で置換されてもよいアラルキル基、ハログン化アラルキル基、5もしくは6員の異項環基；R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆は同一もしくは異って、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハログン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ

基、アリールオキシ基、カルボキシ基又は低級アルコキシカルボニル基；R₇水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、任意に置換されてもよいフェニル基又は任意に置換されてもよいアラルキル基；又はR₇とR₈は一緒に-(CH₂)_m-〔mは3もしくは4〕をそれぞれ意味する。]で表わされる4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド誘導体。

(2) 特許請求の範囲第1項記載の化合物を少なくとも1つ含有する植物成長抑制剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド化合物に属する新規化合物に関するものである。この発明の化合物は、植物成長抑制作用を有する。

(従来技術)

従来、4-チオキソ-4H-ピランに属する化合物は文献でも知られている。ジオジオ、トラベソ(Giogio Traverso)らはエチル2,6-ジメチ

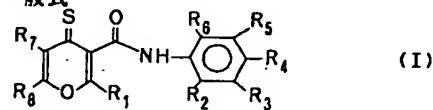
機械
訂正

ル-4-オキソ-4H-ビラン-3-カルボキシレートと五硫化リンとの反応により、エチル-2,6-ジメチル-4-オキソ-4H-ビラン-3-カルボキシレートを得ている。アン、シム、(ローム) (ann.chim.(Rome) 45 695-705 この文献では4-チオキソ-4H-ビランのチオカルボニル基の性質について述べられている。その他、4-チオキソ-4H-ビラン骨格を有する化合物は知られているが、一般式(I)で示されている4-チオキソ-4H-ビラン-3-カルボキサミド化合物は知られていない。

(発明の構成)

本発明は、下記の一般式(I)で示されていてる化合物を提供するものである。

一般式



[式中、R₁ と R₈ は同一又は異って水素原子、C₁ ~ C₁₁のアルキル基、低級アルケニル基、低

- 3 -

級アルキル基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシのような低級アルキコキシ基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニルのような低級アルコキシカルボニル基；メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、ベンチルチオのような低級アルキルチオ基が挙げられる。また、低級アルケニル基及び低級アルキニル基には、ビニル、アリル、イソプロベニル、2-ブテニル、1,3-ブタジニエル、2-ベンテニル、1,4-ベンタジエニル、1-ヘキセニル、エチニル、2-ブロビニルなどが含まれる。シクロアルキル基には、シクロプロピル、シクロベンチル又はシクロヘキシル基などが含まれる。ハロゲン化アルキル基には、トリフルオロメチル、クロルメチル基などが含まれる。低級アルコキシアルキル基には、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチル基などが含まれる。アラルキル基には、ベンジル、3-フェニルプロピル、4-フェ

- 5 -

級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコキシアルキル基、任意に置換されても良いフェニル基、核がハロゲン原子、低級アルコキシ基の1~2個で置換されてもよいアラルキル基、ハロゲン化アラルキル基、5もしくは6員の異項環基；R₂、R₃、R₄、R₅ 及びR₆ は同一もしくは異って、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基又は低級アルコキシカルボニル基；R₇ 水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、任意に置換されてもよいフェニル基又は任意に置換されてもよいアラルキル基；又はR₇ とR₈ は一緒に-(CH₂)_n- (nは3もしくは4)をそれぞれ意味する。] この発明で、低級アルキル基、低級アルコキシ基などで用いた用語「低級」とは、C₁ ~ C₅ の炭素原子を含有する基を意味する。具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ベンチル、イソベンチルのような低

- 4 -

ニルブチル基などが含まれる。アリールオキシ基には、フェニルオキシ、ナフチルオキシ基などが含まれる。5もしくは6員の異項環基には、窒素原子、硫黄原子から選択されたハテロ原子を1~3個含有する5もしくは6員の異項環基が含まれる。たとえば、フリル、テトラヒドロフリル、チエニル、チアゾリル、イソチアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、ピラゾリルなどの5員環の基；ビリジル、ビリミジニル、ピラジニル、ビリダジニル等の6員環の基が挙げられる。これらの基は、メチルな又はエチルのようなアルキル基、ハロゲン原子又はフェニル基で置換されてもよい。フェニル基で置換された場合、環内の2つの炭素原子と結合して縮合環を形成してもよい。縮合環を形成した場合の例としては、ベンゾチアゾリル、キナゾリニル、キノキサリニル基などが挙げられる。

本発明化合物が持つ植物生長調節作用は、水田、畑地、果実園、牧草地、芝生地、森林あるいは非農耕地用の除草剤として有用な性質である。本発

- 6 -

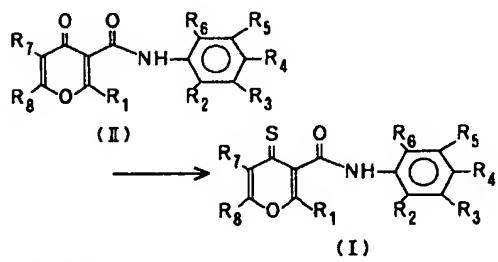
明化合物を上記除草剤として使用する場合は、そのまま使用してもよいが、一般には固体担体、液体担体、界面活性剤、その他の製剤用補助剤と混合して、水和剤、粒剤、乳剤等に製剤する。

これらの製剤には本発明化合物を水和剤で、10~50%（いずれも重量%を示す。）を含有することが好ましい。

製剤に使用される固体担体には、カオリン、ベントナイト、クレー類、タルク、珪藻土、ジーグライト、ゼオライト、バイロフィライト、合成含酸化珪素、炭酸カルシウム等の微粉末あるいは粒状物があり、液体担体には、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、メチルセルソルブ等のアルコール類、アセトン、イソホロン、シクロヘキサン等のケトン類、大豆油、綿実油等の植物油、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、水などがある。

分散、乳化などのために用いられる界面活性剤には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、

- 7 -



(一般式(II)で示される) $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ は一般式(I)の定義と同じ)

一般式(Ⅱ)で表される化合物を不活性溶媒中、五碘化リン、2,4-ビス[4-メトキシフェニル]-1,3-ジチア-2,4-ジfosfetan-2,4-ジスルフィドなどの硫化剤とを反応させることにより得ることができる。

次に本発明を実施例によって説明する。

なお実施例を示した化合物のほかに、この発明に含まれる興味ある化合物の具体名としては、次のものが挙げられる。

N-(4-ブロモ-2, 6-ジエチルフェニル)-2-ブチル-5, 6-ジメチル-4-チオキソ

- 9 -

ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、
ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン
脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン
脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシ
プロピレンブロックポリマー等のノニオン性界面
活性剤、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスル
ホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、ポリ
オキシエチレンアルキル硫酸エステルなどのアニ
オン界面活性剤等がある。

製剤用補助剤にはリグニンスルホン酸塩、アルギン酸塩、ポリアクリレート類、ポリビニルアルコール、植物ガム類、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)等がある。

また、本発明化合物は必要に応じて他の殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、除草剤、植物生長調節剤、肥料あるいは土壌改良剤と混合使用することもできる。

本発明の一般式(I)に示される化合物は次の方法で合成することできる。

- 8 -

-4H-ピラン-3-カルボキサミド、N-(4-プロモ-2, 6-ジエチルフェニル)-5, 6-ジメチル-2-プロビル-4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド、
5-エチル-N-(4-プロモ-2, 6-ジエチルフェニル)-2-ブチル-6-メチル-4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド、
6-エチル-N-(4-プロモ-2, 6-ジエチルフェニル)-2-ブチル-5-メチル-4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド、
5-エチル-N-(4-プロモ-2, 6-ジエチルフェニル)-6-メチル-2-プロビル-4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド、
6-エチル-N-(4-プロモ-2, 6-ジエチルフェニル)-5-メチル-2-プロビル-4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド、
N-(2, 6-ジエチル-4-メトキシフェニル)-2-ブチル-5, 6-ジメチル-4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド、
N-(2, 6-ジエチル-4-メトキシフェニル)

- 10 -

-5, 6-ジメチル-4-チオキソ-2-プロピル-4H-ビラン-3-カルボキサミド、
N-(4-プロモ-2, 6-ジエチルフェニル)-6-メチル-2, 5-ジプロピル-4-チオキソ-4H-ビラン-3-カルボキサミド、
N-(2, 4, 6-トリエチルフェニル)-5, 6-ジメチル-4-チオキソ-2-プロピル-4H-ビラン-3-ビリジンカルボキサミド。

実施例1

2-ブチル-N-(2, 6-ジエチルフェニル)-6-メチル-4-チオキソ-4H-ビラン-3-カルボキサミドの合成。

2-ブチル-N-(2, 6-ジエチルフェニル)-6メチル-4-オキソ-4H-ビラン-3-カルボキサミド0.68g(2mmol)、ラウェッソン(Lawesson)試薬480mg(1.2mmol)とトルエン(10ml)の混液を3時間還流した。トルエンを減圧留去し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィーに付して精製し、得られた残渣をイソプロピルエーテルと酢酸エチルの混合液で再結

- 11 -

物の物性等をまとめたものである。

なお、表2中の“性能評価”とは次のとおりである。タルク50重量部、ベントナイト25重量部、ソルポール-9047(東邦化学製)2重量部)、ソルポール-5039(同前)3重量部を混合しキャリアーを調整した。テスト化合物50重量部と前記キャリアー200重量部とを混合し、20%水和剤を作った。この水和剤を純粋に分散させ所定濃度の水和剤分散液を得た。別にイネ、タイヌビエ、二十日ダイコン種子を催芽させたシヤーレを用意し、上記水和剤分散液を添加し、25℃の照明付き定温庫で、7日間育苗して成長程度を観察した。

結果の表示法は、1=無影響、2=25%成長抑制、3=50%成長抑制、4=75%成長抑制、5=完全枯死とする。

晶して題記化合物を0.45gを得た。

実施例2

2-トリフルオロメチルフェニル-6-メチル-N-フェニル-4-チオキソ-4H-ビラン-3-カルボキサミドの合成。

2-トリフルオロメチルフェニル-6-メチル-4-オキソ-N-フェニル-4H-ビラン-3-カルボキサミド0.75g(2mmol)を使用し実施例1と同様にして題記化合物を0.15gを得た。

実施例3

N-(2, 6-ジエチルフェニル)-5, 6-ジメチル-2-n-プロピル-4-チオキソ-4H-ビラン-3-カルボキサミドの合成。

N-(2, 6-ジエチルフェニル)-5, 6-ジメチル-4-オキソ-2-プロピル-4H-ビラン-3-カルボキサミド0.84g(2mmol)を使用し実施例1と同様にして題記化合物を0.19gを得た。

次に掲げる表1及び表2は、本発明に係る化合

- 12 -

実施例	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	分子式	融点(℃)
1	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	C ₂₁ H ₂₇ NO ₂ S	150.5-151
2	3-トリフルオロメチルフェニル				H		H		206-207
3	n-C ₃ H ₇						C ₂ H ₅		132-134

表1

- 13 -

- 14 -

表2

実験例	IR		NMR		性能評価			
	ν (cm ⁻¹)	測定法	化粧シフト δ _{ppm}	溶媒	(ppm)	イヌ	イスビエ	ダイコニ
1 1645	KBr	0.90(t, 3H), 1.17(6H, t), 1.30-1.30(4H, m), 2.23(s, 3H), 2.72(q, 4H), 2.90(t, 2H), 7.23(s, 4H), 9.17(br, 1H), 10.13(br, 1H)	CDCl ₃	2.0 100	1 4	4	5	
2 1643 1660	"	2.37(s, 3H), 6.55-8.15(m, 10H), 10.13(br, 1H)	CDCl ₃ + DMSO-d ₆	2.0 100				
3 1640	"	1.00(t, 3H), 1.20(t, 6H), 1.80(2H, s, x), 2.30(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.75(q, 4H), 2.87(t, 2H), 7.29(s, 3H), 8.97(br, 1H)	CDCl ₃	2.0 100	4 4	5 5	3 3	

THIS PAGE BLANK (USPTO)